

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-80644

⑤ Int. Cl.⁴

G 03 C 5/24
G 02 B 5/20
G 03 C 1/68
G 03 F 7/00

識別記号

3 2 1
3 4 1

庁内整理番号

7267-2H
7529-2H
7267-2H
7124-2H

④ 公開 昭和62年(1987)4月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑤ 発明の名称 リンス液

② 特 願 昭60-221162

② 出 願 昭60(1985)10月4日

⑦ 発 明 者 三 浦 近 衛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑦ 発 明 者 落 合 為 一 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑦ 発 明 者 牧 島 秀 夫 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑦ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑦ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

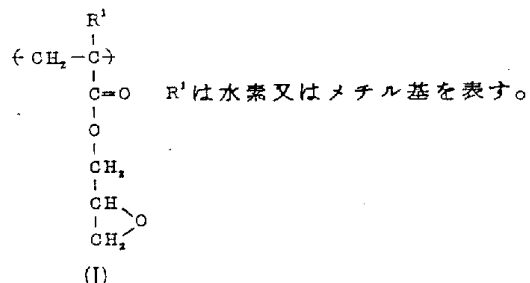
1 発明の名称 リンス液

2 特許請求の範囲

- (1) 構成要素としてエポキシ基を含む感光性ポリマーのリンス液であつて pKa が 3.0 以下のプロトン酸もしくは下記ルイス酸の一種を含むことを特徴とするリンス液。

ルイス酸: BF₃, BCl₃ もしくはそれ等の錯体

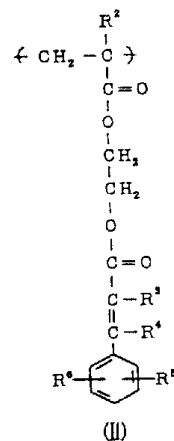
- (2) リンスする感光性ポリマーが少なくともくり返し単位式(I)を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のリンス液。



- (3) リンスする感光性ポリマーが近紫外、可視

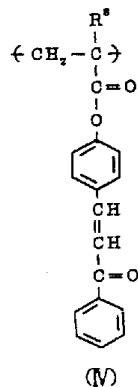
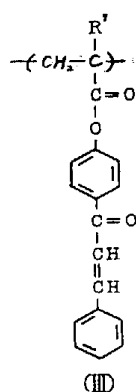
領域まで感度を持つ感光基及びくり返し単位(I)を含むことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のリンス液。

- (4) 感光基が式(II), (III), (IV)から選択される少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載のリンス液。



(式中、R²は水素原子又はメチル基を表し、R³は水素原子又はフェニル基を表し、R⁴は水素原子、フェニル基又はシアノ基を表し、R⁵およびR⁶は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ

基又はメトキシ基を表す。)



R¹, R²は水素原子又はメチル基を表す。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機カラーフィルターの耐染色性層等として良好に使用し得る感光性ポリマーに用いるリンス液に関する。ここに感光性ポリマーとはデープ UV 光から可視光までに感度を有するポリマーを指す。

〔従来の技術〕

カラーフィルターの搭載方法には大別して次

て染色層を形成後レジストを剥離し、その後と同様にして次の染色層を形成する。(単一の被染色層を複数の染色部分に染め分ける方法。)

- ② 被染色層を所定のパターンに露光し、現像した後染色して染色層を形成し、次いで、透明な耐染色性絶縁層を被覆後、その上に同様にして次の染色層を形成する。

上記①の方法は、各染色部分の境界における色のにじみ等の問題があり、一般には②の方法が広く行われている。

上記②の方法で得られるカラーフィルターにおいては、耐染色性絶縁層の選択が重要である。

耐染色性絶縁層は、第2色目以降の染色の際に、既に染色された第1色目の染色層の耐染色層としての役割と、出来上ったカラーフィルターの染色層間の経時的な色のにじみを防止するという重要な役割を持つている。また、耐染色性絶縁層は、基本的に、耐染色性、基板及び染色層との接着性、無色透明性、耐現像性、塗膜

の2つがあげられる。

- ① 例えば、シリコンウエーハー等の上に光検知部等を設けてなる固体撮像素子上に直接色分解有機カラーフィルターを製造するもの(以下「直付型」と云う)。

- ② 固体撮像素子と色分解有機カラーフィルターを夫々個別に製造しておき、両者を位置合わせしつつ、適当な接着剤等で貼合せもの(以下「貼合せ型」と云う)。

本発明のリンス液は量産性に優れていると考えられる直付型カラーフィルターに適用するのが特に有用である。

直付型カラーフィルターを製造する場合、通常、固体撮像素子の表面を平坦化し、ひずみのないカラーフィルターを得るためにポリマー層(以後「平坦化」層と呼ぶ)を塗布する。その後その上に被染色層を形成するための感光性物質層をもうけ、しかる後に、

- ① 被染色層上にパターンニングしたレジストを設け、露出している被染色層の部分を染色し

性が良好であることが必要とされる。

さらに直付型のカラーフィルターの場合、カラー用固体撮像素子に直接結合しているものであるから、カラー用固体撮像素子から電気信号を取り出すためには、耐染色性絶縁層の一部を除去し、所謂ボンディング・パッド部等を形成しなければならない。このため直付形のカラーフィルターの耐染色性絶縁層としては感光性樹脂を用い所望パターンに露光し、現像することによつてボンディング・パッド部等を形成している。

このような目的に合う感光性樹脂として分子内にエポキシ基を導入して密着力の向上をはかった感光性樹脂たとえばポリグリシジルメタクリレートもしくはそれと他のモノマーたとえばメチルメタクリレート、メチルイソプロペニルケトン等との共重合体、又はグリシジルオキシステレンとメチルメタクリレート、メチルイソプロペロベニルケトン等との共重合体あるいはさらに長波長領域に感度をもつ感光基を持つた

単位を含むものたとえばグリシジルメタクリレートとシンナモイルオキシエチルメタクリレート、メタクロイロキシカルコンもしくはそれらの誘導体との共重合体が好適に用いられる。
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら該感光性ポリマーは被染色層との密着性が意図した程には向上しておらずセロテープテスト等では合格であるが、超音波洗浄等苛酷な条件下にさらすと一部はくり等の現象がみられた。密着性を増加させるためにエポキシ基の熱硬化を試みても染色層の劣化がおこらないような条件（＜200℃）では硬化はほとんど起らず目的を達することは出来なかつた。
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は以上のような点に鑑み、鋭意検討を進めた結果、該感光性ポリマーをパターン露光現像後改良されたリンス液でリンスを行ひしかる後に熱硬化を行えば染色層の劣化をきたさない比較的低温で熱硬化することができ、ひいては密着性を著しく向上させ得ることを見出

る等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒等が単独又は2種以上の混合液として好適に用いられる。これにpKaが3.0以下のプロトン酸もしくは三フッ化ホウ素又はその錯体、三塩化ホウ素又はその錯体等のルイス酸を0.1%～20%、好ましくは0.5～10%の範囲に溶解させてリンス液とする。pKaが3.0以下のプロトン酸としては、たとえばフルオール酢酸、クロロ酢酸、トリフルオール酢酸、トリクロロ酢酸、ニトロ酢酸等のカルボン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸、硫酸等の鉱酸が好適に用いられる。pKaがこれより低い場合は充分なる効果が得られない。また該酸の沸点は120℃以上好ましくは140℃以上のものが好適に用いられる。沸点が低すぎると熱硬化時に逃散してしまい充分な効果を得ることが出来ない。

以下本発明のリンス液を用いたカラーフィルターの一例につき図面を用いて更に詳細に説明

し本発明を完成した。

すなわち本発明の要旨は、構成要素としてエポキシ基を含む感光性ポリマーのリンス液であつてpKaが3.0以下のプロトン酸もしくは下記ルイス酸の一種を含むことを特徴とするリンス液に存する。

ルイス酸：BF₃、BCl₃もしくはそれ等の錯体

本発明をさらに詳しく説明する。リンス液の主たる構成要素としては、該フォトリソポリマーの溶媒が望ましくたとえばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸プロピル等のエステル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセテート等のセロソルブ系溶媒、イソプロピルアルコール、アシルアルコール等のアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジヘキシルエーテ

する。

第1図(a)～(d)は直付型カラーフィルターの製造工程の一例を示す説明図である。

図中1はシリコンウエハー、2は光検知部、3は保護膜、4は平坦化層、5は被染色層、6はマスク、7は耐染色性絶縁層、8はボンディング・パッド、9は被染色層、10は表面層、をそれぞれ示す。

直付型カラーフィルターの場合は固体撮像素子面上に直接カラーフィルターが設けられるものであり、その基体となる固体撮像素子は例えば第1図(a)に示すようなシリコンウエハー1に光検知部2が設けられ、その上面にリンガラス、石英等の保護膜3が設けられた構造とされている。固体撮像素子にはその他、走査線、遮光膜等が設けられているが、図面には省略した。

本発明のカラーフィルターは上述のような固体撮像素子の上面に形成するものでありその工程順に説明する。

まず固体撮像素子の保護膜3の上に0.2～

2.0 μ 程度の厚さに平坦化層4を被覆する。この平坦化層は後述する耐染色性絶縁層7と同じものを使用するのが良い。この層によつて光検知部の表面が平坦化され、被染色層5、耐染色性絶縁層7等の形成が容易となり、また被染色層5の厚みむら等に基づく色のヒズミ等が軽減される。次いでこの平坦化層4上に所定のボンディングパッド8等を加工する〔第1図(b)〕。

この平坦化層4の材質、ボンディングパッド8の加工方法については後に耐染色性絶縁層7の説明と合せて詳細に述べる。

次いで平坦化層4上にゼラチン、カゼイン、グリユー、アルブミン等、或いは、ポリビニルアルコール等の合成ポリマー等の水溶性ポリマーと重クロム酸アンモニウム等の重クロム酸塩との混合物を塗布して被染色層5を構成するための感光性物質層を形成する〔第1図(c)〕。

被染色層5を構成するための感光性物質層は、通常、厚さ0.1～2 μ となるように設ける。

次いで、被染色層5を構成するための感光性

水銀燈等を用いれば良い。

次いで、エチルセロソルブやメチルエチルケトン、或いは、これらにベンジルアルコールやN-メチルピロリドンを混合したもの等適当な現像液で現像し、さらに本発明のリンス液をもつてリンスすればボンディング・パッド部分などに相当する露光されなかつた部分が溶出されることにより加工された耐染色性絶縁層7が得られる〔第1図(h)〕。さらにホットプレート等で80℃～210℃好ましくは100℃～200℃で1～30分ポストベークを行い熱硬化させ密着力を増大させる。平坦化層4に本感光性組成物を使用した場合も同様の操作でボンディング・パッド8等の加工がなされた透明な平坦化層4を得ることが出来る。

次いで、該耐染色性絶縁層7上に、前述と同様にして被染色層を構成するための感光性物質を設け、露光、現像して所定のパターンの被染色層部分を形成する。そして、所定の分光特性を有する第2色目の染料で染色して第2の被染

物質層上に所定のパターンを有するマスク6を通して露光する〔第1図(d)〕。被染色層5を構成するための感光性物質には、通常、440～380 nmに感光性をもたせるようにするので、かかる領域の波長を有する高圧水銀燈等を光源として露光する。

次いで、水で現像して所定のパターンの被染色層5を構成する部分を形成し〔第1図(e)〕、所定の分光特性を有する第1色目の染料で公知の方法に従い染色して被染色層5を形成する。

次いで、耐染色性絶縁層7を形成するための感光性樹脂組成物を被覆する〔第1図(f)〕。本発明においては、耐染色性絶縁層7の形成には、前記式(I)及び感光基を有する重合体を主成分とする感光性組成物を被染色層5を形成した上に塗布し〔第1図(f)〕、所定のパターン、すなわち、ボンディング・パッド部を形成する部分等が光不透過性とされたパターン等を有するマスク6を用いて露光する〔第1図(g)〕。露光に当つては該感光性組成物が吸収を持つ波長の高圧

色層7を形成する〔第1図(i)〕。

かかる操作を繰返し、耐染色性絶縁層を介して更に他の被染色層を形成してもよい。

被染色層としては、赤、緑、青の三原色系の3種を用いることもあれば、シアン、緑、黄の補色系の3種を用いることもある。その際、例えば、第1のシアンの被染色層に、第2の黄の被染色層を一部重なるように形成して、その重なり部分で第3色目の緑色を得るようにしてもよい。

通常、最上部の被染色層上に、表面の平滑化、或いは染色層の保護のために表面層10を設ける。

表面層10も前述の感光性組成物を使用し、本発明のリンス液を使用し熱硬化させるのが良い。

表面層10は通常0.1～2 μ の膜厚となるように設けさらに露光現像して所定のボンディング・パッドなどの加工を行なう〔第1図(j)〕。

以上のようにして、本発明のカラーフィルタ

ーを得ることが出来るが、本発明のリンス液を用いることによりきわめて強固で密着力のすぐれた透明ポリマー層を得ることが出来る超音波洗浄等の苛酷な条件下でもはくりがおこることがない。

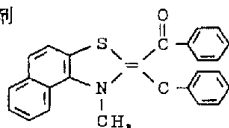
〔実施例〕

以下実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1 ～ 9

前記式の I と II に相当するモノマーをジオキサンラジカル重合して得られた感光性樹脂をシクロヘキサノンに 13.0 wt% となるように溶解し、更に次式に示す増感剤を感光性樹脂に対して 1.0 wt% 添加し感光性組成物を作成する。

増感剤



次に作成した感光性組成物をシリコン基板上に膜厚が 1.0 μ となるようにスピンコートイン

グ塗布して樹脂層を形成した。この樹脂層に高圧水銀燈が装備されたマスクアライナー MA10 (ミカサ陽製) を用いて 300 ミリジュール/cm² のエネルギー量で露光した後 20℃ のメチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールの 7 : 1 (vol/vol) 混合溶液で 1 分間スプレー現像した。更に酸成分含有のメチルイソブチルケトン溶液で 1 分間スプレーリンスを行つた。さらに 150℃ で 15 分間ポストベークを行い熱キュアした。

ついで、FTIR によりグリシジル基のピーク (902 nm) の減少によりグリシジル基の減少量を決定した。

評価結果を表 1 に示す。

比較例 1 ～ 3

リンス液の組成を表 1 に示す通りとしたほか実施例 1 と同様に行つた。

結果を表 1 にまとめる。

表 1

実施例	リンス液	PKa	酸成分の濃度	グリシジル基残存量(%)	備 考
実施例 1	CCl ₃ COOH + MIBK	0.635 (25℃)	1.0 wt%	8	* ポリマー 1
2	CCl ₃ COOH + MIBK	"	10.0 wt%	5	ポリマー 1
3	CCl ₃ COOH + MIBK	"	3.0 wt%	1	* ポリマー 2
4	CCl ₃ COOH + MIBK	"	5.0 wt%	0	ポリマー 2
5	p-トルエンスルホン酸 + MIBK	"	1.0 wt%	29	ポリマー 1
6	p-トルエンスルホン酸 + MIBK	"	10.0 wt%	0	ポリマー 1
7	p-トルエンスルホン酸 + MIBK	"	3.0 wt%	0	ポリマー 2
8	p-トルエンスルホン酸 + MIBK	"	5.0 wt%	0	ポリマー 2
9	BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂ + MIBK	—	5.0 wt%	10	ポリマー 1
比較例 1	MIBK のみ	—	—	100	ポリマー 1
2	酪酸 + MIBK	4.82 (25℃)	10.0 wt%	90	ポリマー 1
3	安息香酸 + MIBK	4.2 (25℃)	16.7 wt%	100	ポリマー 1

* ポリマー 1 及び 2 は次の組成比で得られたものである

前記式 I と II の割合

	I	II (モル% / モル%)	η_{sp}/C
ポリマー 1	50	50	
ポリマー 2	65	35	

実施例 10

多数の光検知部とこれらを駆動する駆動回路とからなる固体撮像素子基板上に、実施例 1 と同様に作成した感光性組成物を膜厚が 2μ となるようにスピンコーティング塗布して、平坦化層を形成するための樹脂層を形成した。塗布した樹脂層は黄色みを帯びていた。この平坦化層を形成する樹脂層にボンディング・パッド等の所定のパターンを有するマスクを通して、高圧水銀燈が装備されたマスクアライナー MA10 型〔ミカサ機製〕を用い 300 ミリジュール/cm のエネルギー量で露光した後 20°C のメチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールの $7:1$ (vol/vol) 混合溶媒で 1 分間スプレー現像した。さらに $5\text{ wt}\%$ トリクロロ酢酸含有メチルイソブチルケトンで 1 分間リンスを行つた。さらにホットプレート上で 150°C 5 分間ポストベークを行つた。得られたボンディング・パッド部などの加工がなされた平坦化層は、黄色みが消え透明な層であつた。

リンス、熱キュアして透明でかつボンディング・パッド部などの加工がなされた耐染色性絶縁層を形成した。

次いで、この耐染色性絶縁層上に、前述と同様にしてゼラチン-重クロム酸アンモニウム層を形成し、前述と同様に露光、現像した後、酢酸で pH を 4 に調整した「ダイアクロンターキスブルー G P」(三菱化成工業機製)〔ダイアクロンは三菱化成工業機の登録商標〕の約 0.3% 水溶液で 75°C 、1 分間染色処理して被染色層を形成した。

次いで、保護膜として平坦化層と同じ感光性組成物を膜厚 0.5μ となるようにスピンコーティングにより塗布して前記と同様の条件にて露光、現像してボンディング・パッド部等の加工がなされた透明な表面層を形成しカラーフィルターが直付された固体カラー撮像素子を得た。この撮像素子を超音波洗浄にかけても膜はがれは認められなかつた。

比較例 4

ついで 150°C で 15 分間ポストベークを行ない熱キュアした。

次いでこの平坦化層上にゼラチン-重クロム酸アンモニウム ($10:1$ 、重量比) の水溶液を膜厚が 1μ となるようにスピンコーティングにより塗布して被染色層を形成する感光性物質層を形成した。この被染色層を形成する感光性物質層に、所定のパターンを有するマスクを通して前記と同じ装置を用い 200 ミリジュール/cm のエネルギー量で露光した後、 45°C の水で 1 分間現像した。次いで 120°C で 15 分加熱してゼラチン膜を硬化させた。

酢酸で pH を 4 に調整した「カヤノールイエロー N 5 G」(日本化薬機製)〔カヤノールは日本化薬機の商品名〕の約 0.1% 水溶液中に 75°C 、1 分間浸漬し染色処理して被染色層を形成した。

次いで平坦化層と同じ組成の感光性組成物を膜厚が 0.5μ となるようにスピンコーティング塗布し、平坦化層の場合と同様に露光、現像、

リンス液として MIBK のみを用いるほかは実施例 2 と全く同様にして固体カラー撮像素子を作製した後超音波洗浄を行うと膜はがれが認められた。

〔発明の効果〕

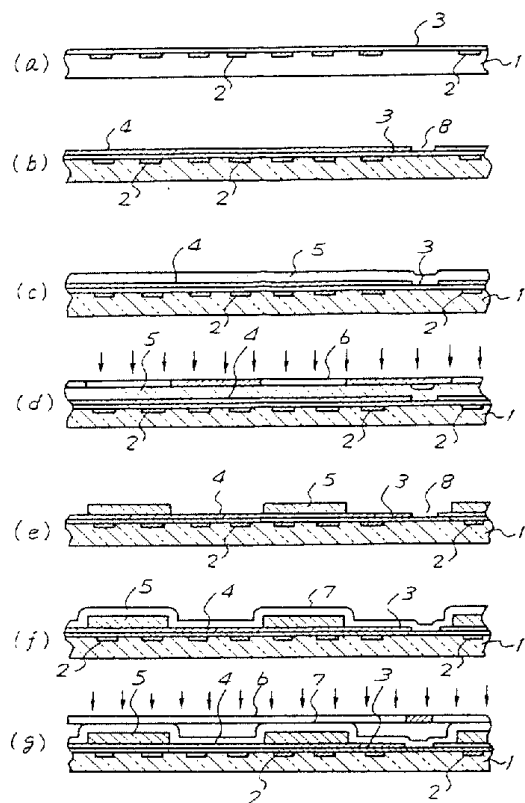
このように本発明のリンス液でリンスした後熱キュアすれば基板及び染色層との接着性にすぐれ苛酷な条件においても膜はがれ等の劣化をおこさない耐染色性絶縁層を形成することができる。

4 図面の簡単な説明

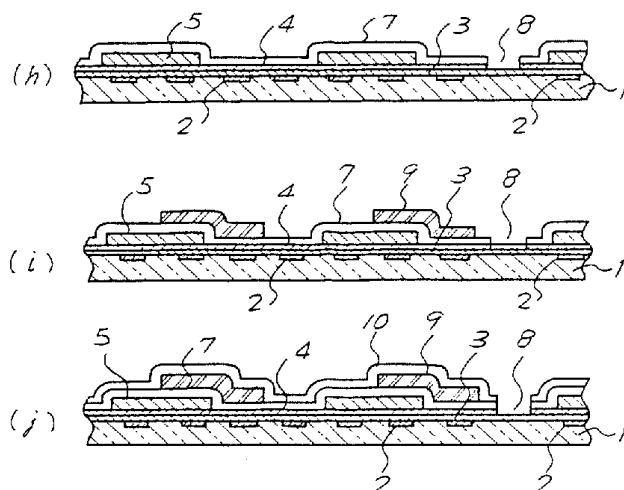
第 1 図 (a) ~ (j) は直付型カラーフィルターの製造工程の一例を示す説明図である。

図中 1 はシリコンウエハー、2 は光検知部、3 は保護膜、4 は平坦化層、5 は被染色層、6 はマスク、7 は耐染色性絶縁層、8 はボンディング・パッド、9 は被染色層、10 は表面層を表す。

第 1 図 (その 1)



第 1 図 (その 2)



PAT-NO: JP362080644A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62080644 A
TITLE: RINSING SOLUTION
PUBN-DATE: April 14, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MIURA, KONOE	
OCHIAI, TAMEICHI	
MAKISHIMA, HIDEO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI CHEM IND LTD	N/A

APPL-NO: JP60221162
APPL-DATE: October 4, 1985

INT-CL (IPC) : G03C005/24 ,
G02B005/20 ,
G03C001/68 ,
G03F007/00

US-CL-CURRENT: 264/1.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the adhesion of a rinsing soln. for a photosensitive polymer having epoxy groups by adding a protonic acid or Lewis acid having $\leq 3.0\text{pKa}$ to the rinsing soln.

CONSTITUTION: This rinsing soln. for a photosensitive polymer having epoxy groups contains a protonic acid or Lewis acid having $\leq 3.0\text{pKa}$. The Lewis acid is BF_3 , BCl_3 or a complex thereof. The preferred principal constituent of the rinsing soln. is a bad solvent for the photopolymer and acetone is suitable for use as the solvent. Fluoroacetic acid is suitable for use as the protonic acid having $\leq 3.0\text{pKa}$. When the acid has

>3.0pKa, a significant effect is not produced. The preferred b.p. of the acid is $\geq 140^{\circ}\text{C}$. When the b.p. is excessively low, the acid evaporates during heat curing, so a significant effect can not be produced.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio